

景德镇青花瓷彩上斑点显微结构的研究*

吴 隽 李家治 郭景坤

(中国科学院上海硅酸盐研究所 上海 200050)

摘 要

通过对元代、明洪武及明宣德年间的景德镇青花瓷样品彩上斑点的显微结构和组成分析,研究了斑点的形成机理和组成,表明青花瓷彩上斑点是由青花钴料中的锰、铁、钴,经高温过程后,在釉熔体中的偏析所形成的,其物像组成,除主要取决于青花钴料中的锰、铁含量外,样品的胎、釉组成及烧成机制等也影响着铁的价态。

关 键 词 青花瓷彩上斑点,显微结构,青花钴料

分 类 号 K 854

景德镇青花瓷自元代创烧后,发展到明宣德时期无论在青花色调上,或胎、釉质量上都有很大的变化和提高。因而有明人王士性的“本朝以宣成二窑为佳,宣窑以青花胜”的赞誉。纵观各大博物馆所藏的宣德青花瓷以及景德镇珠山御窑遗址所出土的宣德青花瓷片,绝大多数青花瓷都呈深沉浓艳的蓝色调,并带有较多的、大小不等的,从褐色到金黄色的斑点,从而被人们视为宣德青花瓷的一大特色。因此引起了世人的极大的重视和兴趣。青花瓷的生产者每以宣德青花瓷为榜样,研究者则多以宣德青花瓷色调及其上斑点的形成机理为对象。近年来,景德镇考古研究所在珠山周围发掘出的大量元代及明初青花瓷片,为深入研究其胎、釉和色料的化学组成以及斑点的显微结构提供了物质基础^[1]。经过研究,发现我们所研究的宣德青花料中所含的着色元素与元代及明代洪武和永乐两朝的青花色料有很大的不同,宣德青花所用的色料属高 MnO_2 和低 Fe_2O_3 一类,而不是象永乐朝以前的青花色料都是属低 MnO_2 和高 Fe_2O_3 一类^[2]。可以设想这些着色剂的变化将会对青花彩上的斑点产生影响。在此以前,人们亦曾对宣德青花彩上斑点进行过研究,发现其为磁铁矿结晶^[3]。

为了进一步探索青花彩上斑点的形成机理,仔细观察了所收集到的大量瓷片,发现不仅在宣德青花彩上,而且在元代和明代洪武及永乐青花彩上的着色浓重处,亦时有颜色相近的斑点,只是前者较后二者要多得多。因此,为了比较,作者选择了两片元代青花瓷,其编号为 YG-2 和 Y7,其中 YG-2 号为没有上釉的青花瓷;两片明洪武青花瓷,其编号为 MH-1 和 MH-3,它们的青花彩色较淡;三片明宣德青花瓷,其编号为 MX-1、MX-3 和 MX-9,它们的彩上都有较多的斑点。

利用光学显微镜(OM)、透射电镜(TEM)等研究了斑点的显微结构和元素组成。除 YG-2 号样品外,其余均采用 9% 的 HF 水溶液蚀去一定厚度的样品表层后,并在 TEM 下对

* 1998-04-16 收到初稿, 1998-05-20 收到修改稿

国家自然科学基金资助项目(59732050)

样品的斑点进行观察分析. 研究中发现了更多的微细结构和新的信息, 是以往资料未曾报道的.

1 测试结果

1.1 光学显微观察

本试验只选用明洪武和宣德两个瓷片, 其编号分别为 MH-1 和 MX-1. 得到类似于以前人们的观测结果^[3], 在光学显微镜下的两个青花瓷样品斑点中, 都发现有反射率高于釉面的六角雪片状晶花, 反光照片如图 1、2 所示.



图 1 MH-1 号样品的显微结构 (OM), $\times 450$
Fig. 1 Microstructure of sample MH-1 (OM) $\times 450$



图 2 MX-1 号样品的显微结构 (OM), $\times 450$
Fig. 2 Microstructure of sample MX-1 (OM), $\times 450$

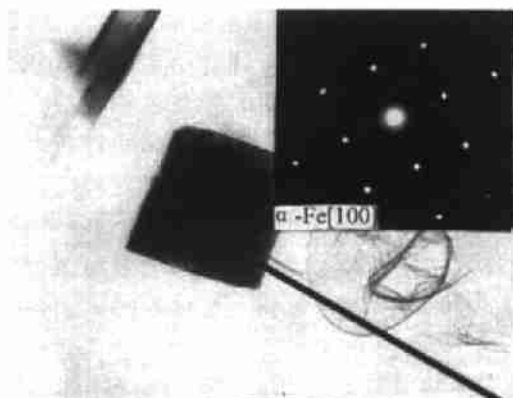


图 3 YG-2 号样品 TEM 照片, $\times 24000$
Fig. 3 TEM photograph of sample YG-2, $\times 24000$

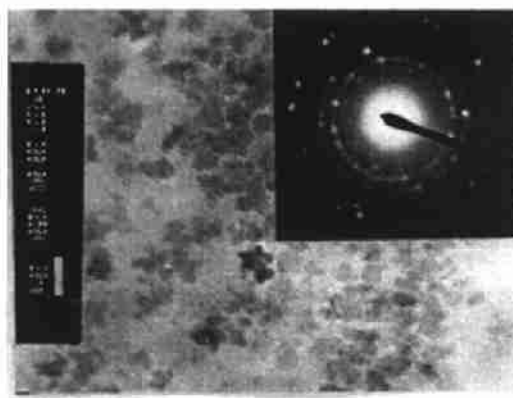


图 4 Y-7 号样品 TEM 照片, $\times 250000$
Fig. 4 TEM photograph of sample Y-7, $\times 250000$

1.2 透射电镜分析

在元代两个样品中我们发现, YG-2 号样品的大部份晶粒发育完整良好, 呈粗粒、板状

(>1000nm), 如图 3 所示, 由 MED 图所得数据, 可知其为 α -Fe 晶体. 而 Y-7 号样品的晶粒都非常细小, 见图 4, 属于纳米微晶 ($\sim 15\text{nm}$), 由能谱分析 (图 5) 可初步推断为 Fe、Co、O 的化合物.

明洪武时期的样品情况比较复杂, 在 MH-1 号样品中, 有大量的颗粒较细 ($<100\text{nm}$), 且形态不规则的花瓣状细晶, 见图 6(a), 为结晶尚不完善的磁铁矿 (Fe_3O_4). 而少量的则正如光学显微观察到的, 是尺寸较大, 呈粗花瓣状的 Fe_2O_3 结晶, 见图 6(b), 此外, 还有一些枝状结晶 (如图 6(c)), 其主干为 α -Fe, 两侧与其相连的块状晶却是磁铁矿 (Fe_3O_4) 晶体. 在 MH-3 号样品中, 除发现了许多的磁铁矿晶体外, 其局部区域还发现了超晶格现象, 如图 7(a) 所示, 为 $[111]$ 晶带的 (220) 晶面, 超两倍. 类似于 Y-7 号样品, 该样品中也存在一定数量的 Fe、Co、O 的化合物纳米微晶 ($\sim 20\text{nm}$) (见图 7(b)).

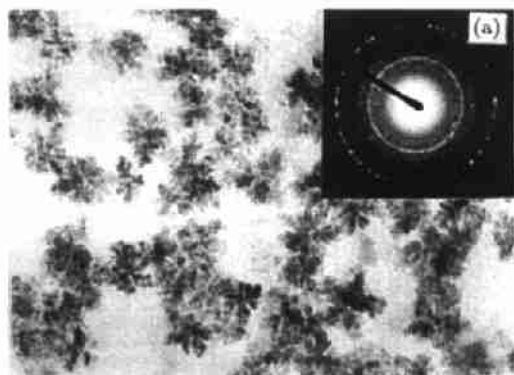


图 6(a) MH-1 号样品 TEM 照片, $\times 75000$
Fig. 6(a) TEM photograph of sample MH-1, $\times 75000$

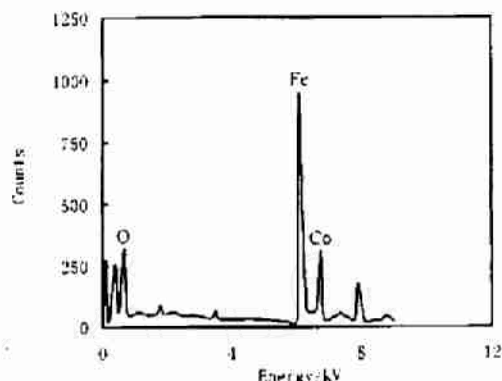


图 5 Y-7 号样品能谱分析图
Fig. 5 Energy spectrum of sample Y-7

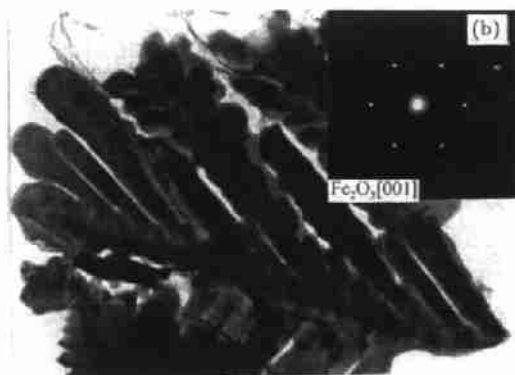


图 6(b) MH-1 号样品 TEM 照片, $\times 8000$
Fig. 6(b) TEM photograph of sample MH-1, $\times 8000$

明宣德时期样品的斑点组成则完全不同于前朝样品. MX-1、MX-3 号的晶粒较小 ($<100\text{nm}$), 呈卵状; MX-9 号的晶粒略大且晶形较完整, 如图 8、9. 按能谱分析 (图 10), 组成元素都主要是 Mn、O、Fe 及少量的 Co, 综合能谱及 MED 图所得数据判定为固溶了 Fe、Co 离子的尖晶石型 $\text{MnO} \cdot \text{Mn}_2\text{O}_3$ 晶体, 其晶格已发生一定的畸变.

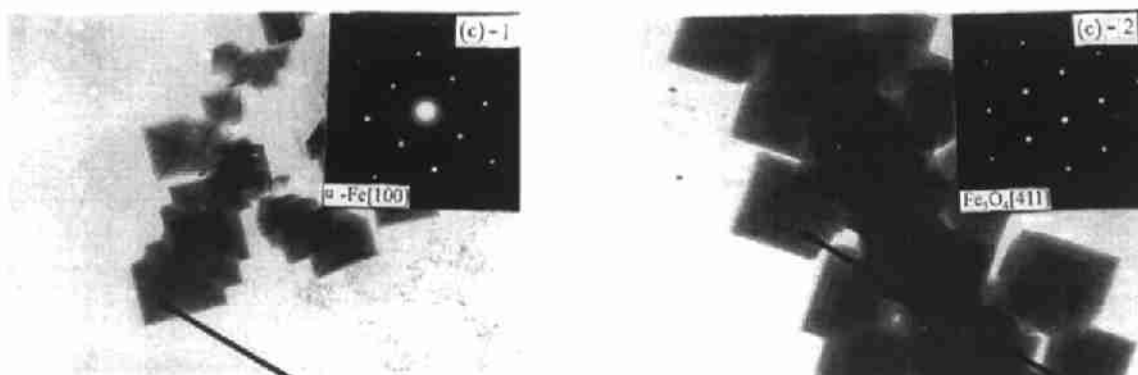
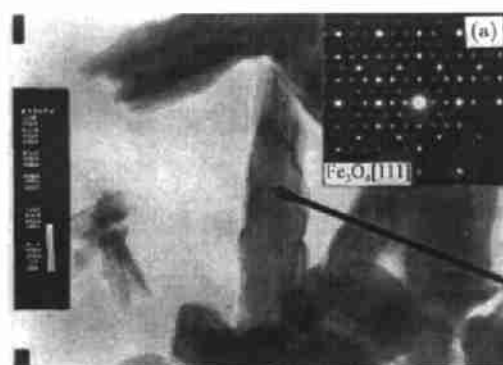
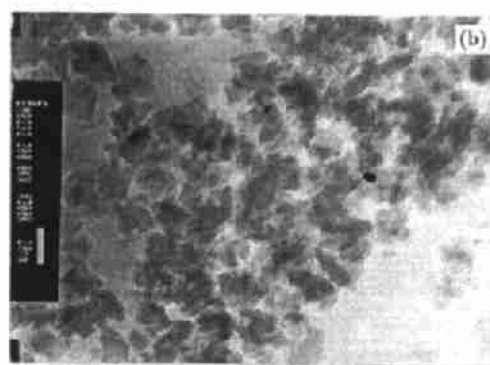
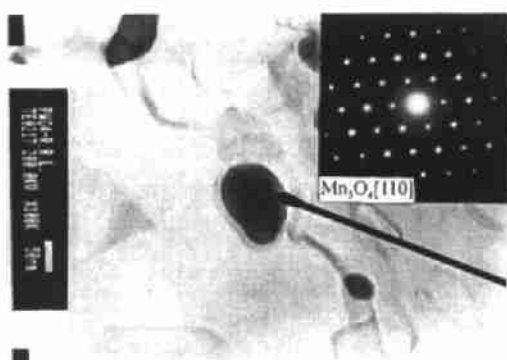
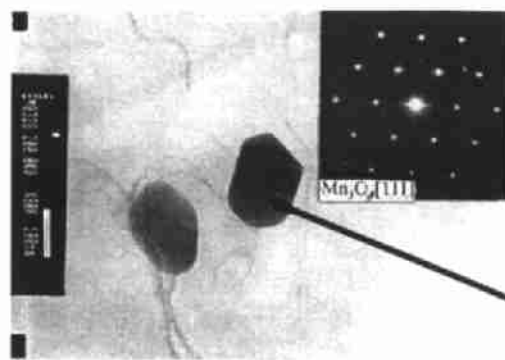


图 6(c) MH-1 号样品 TEM 照片

Fig. 6(c) TEM photograph of sample MH-1

图 7(a) MH-3 号样品 TEM 照片, $\times 80000$ Fig. 7(a) TEM photograph of sample MH-3, $\times 80000$ 图 7(b) MH-3 号样品 TEM 照片, $\times 300000$ Fig. 7(b) TEM photograph of sample MH-3 $\times 300000$ 图 8 MX-1 号样品 TEM 照片, $\times 100000$ Fig. 8 TEM photograph of sample MX-1, $\times 100000$ 图 9 MX-9 号样品 TEM 照片, $\times 80000$ Fig. 9 TEM photograph of sample MX-9 $\times 80000$

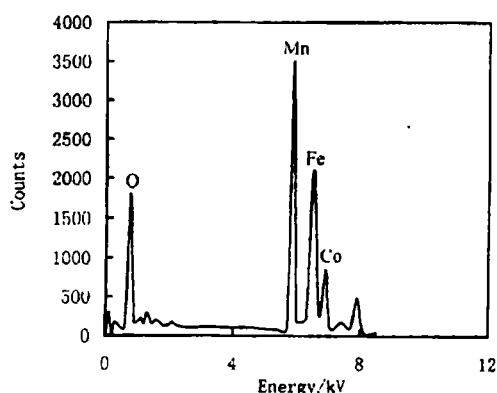


图 10 MX-1 号样品能谱分析图

Fig. 10 Energy spectrum of sample MX-1

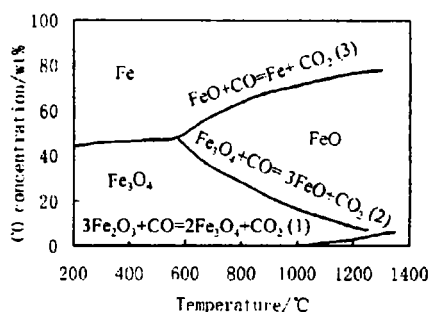


图 11 氧化铁的还原平衡图

Fig. 11 Reduction equilibrium diagram of iron oxide

2 讨论

2.1 青花瓷斑点的物理化学组成

根据以上测试结果, 首先可以明确, 历代青花瓷斑点的主要金属形成元素, 除 Fe、Co 以外, 还有 Mn, 如 MX-1、MX-9 号样品的斑点组成就是以 $\text{MnO} \cdot \text{Mn}_2\text{O}_3$ 为主, 这是同青花瓷所用青花料组成密切相关的. 由于宣德样品的青花钴料含有较高的锰和一定量的铁、钴等元素, 如表 1 所示, 基于画师们绘画时使用画料的浓淡及运笔的轻重, 经高温成瓷过程

表 1 元末明初各朝青花瓷所用青花料中的锰、钴、铁含量 /wt%

Table 1 Mn、Co、Fe content in cobalt blue pigment of Yuan and early Ming blue and white porcelain

编号	品名	CoO	Fe ₂ O ₃	MnO
YG-1	元龙纹罐	3.05	13.39	0.11
YG-2	元龙纹碗	1.02	6.73	0.06
MH-1	洪武大碗	1.35	21.97	0.13
MH-2	洪武大碗	2.37	11.81	0.11
MH-3	洪武大碗	2.39	8.18	0.10
MX-1	宣德梅瓶	1.69	1.33	9.33
MX-2	宣德龙纹盘	1.99	3.78	9.61
MX-9	宣德龙纹盘	3.21	1.42	20.56

注: 以上数据除 YG-2 号样品外, 其余由其白釉及青花 + 釉的组成数据, 按资料 [3] 所介绍的方法, 计算得到. 后, 可在釉熔体中偏析出铁、锰、钴等的化合物晶体, 在某些部位, 出现形状、大小各异的斑点. 从表 1 中还可以看到, 明宣德以前的样品, 青花料主要是采用低锰高铁的钴料, 所以青花瓷斑点主要由铁及其氧化物构成, 如元代的 Y-7、YG-2 号和明洪武的 MH-1、MH-3

号样品(见图 3~7), 而明宣德青花瓷用的青花料是高铁高锰的钴料, 铁含量降低, 锰含量提高, 因此青花瓷斑点主要由固溶了铁、钴离子的锰的氧化物晶体着色形成, 如明宣德的 3 个样品(如图 8~10).

2.2 青花瓷斑点中铁的存在形式

铁在青花瓷斑点中除主要以磁铁矿(Fe_3O_4)的形式存在外, 还能以 $\alpha\text{-Fe}$ 、 Fe_2O_3 等多种形式并存. FeO 则由于一方面可溶于釉熔体中, 和 SiO_2 生成 FeSiO_3 , 另一方面, 可和 Fe_2O_3 形成 $\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$, 即 Fe_3O_4 , 因而最终瓷釉中的 FeO 难以单独存在. 图 11 显示的是不同温度和还原气氛下氧化铁的平衡图^[4], 按青花瓷的烧制工艺, 一般在烧制中期(约 900°C 以上)采用强还原气氛, 后期则保持弱还原气氛直到 1300°C 左右烧成过程结束, 由图 11 可知, 在青花瓷的烧制过程中, 微量的 CO 浓度即可使 Fe_2O_3 还原(图中方程 1), 尤其是进入强还原的烧制中期后, Fe_2O_3 被大量还原为 Fe_3O_4 , 并且 Fe_3O_4 也开始被还原为 FeO (方程 2), 但 CO 浓度尚远低于方程 3 的条件, 继续升温后, 由于釉面逐渐熔融, 具有粘性和流动性的釉熔体连成一片, 使釉料间的毛细管通道封闭, 气体进入釉层和铁的氧化物反应受阻, 因此窑炉气氛的影响对釉熔融之前强, 熔融后弱. 上述反应主要是在釉熔融之前进行的. 无疑, 由组成决定的釉层玻化点的高低和强还原阶段时间的长短都将直接影响铁离子的价态. 通常烧成温度高、釉层玻化点低、还原阶段时间短及还原气氛不足等不利于低价铁的存在. 此外, 由于柴草是古代烧窑的燃料, 燃烧过程中形成的一些比 CO 还原能力更强的碳黑附着在瓷器表面, 可使接触到的少量 Fe^{3+} 或 Fe^{2+} 进一步还原为 Fe^{2+} 或 Fe . 正由于烧成制度、窑炉气氛、燃料及原料组成等诸多因素的影响, 因此 MH-1 号样品斑点中以磁铁矿为主, 多价态铁并存的情况, 是可以理解的(见图 6). 而 YG-2 号样品中的斑点组成则属例外, 由于其青花料上没有施釉, 附着在瓷器表面的碳黑可和钴料中的铁离子充分接触并充分还原, 生成稳定及较多的 $\alpha\text{-Fe}$ 晶体(见图 3), 这也恰恰说明了釉层对青花钴料中铁价态的影响.

2.3 钴、锰、铁离子的置换对青花瓷斑点着色的影响

由于钴、锰和铁离子的价态的一致和半径、配位数等方面十分接近, 易发生类质同像取代, 其中, Co^{2+} 对 Fe_3O_4 、 Mn_3O_4 中的 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 的置换可使其斑点着色偏褐. 而 Fe^{3+} 对 Mn^{3+} 的大量取代, 使在釉中为紫红色的 Mn_3O_4 趋向于形成棕黑色的斑点^[5].

2.4 斑点中晶体的连体现象

图 5(c) 出现的两种晶体连体现象, 是当釉熔体中析出部分 $\alpha\text{-Fe}$ 晶体后, 由于异相成核可降低成核位垒, 部分 Fe_3O_4 会附着在 $\alpha\text{-Fe}$ 晶体上成核长大, 析出磁铁矿(Fe_3O_4)晶体, 从而形成图 6(c) 中的枝状聚集晶体, 主干为 $\alpha\text{-Fe}$ 晶体, 而两侧与其相连的块状晶却是磁铁矿(Fe_3O_4). 至于 MH-3 号样品中部分晶体的超晶格现象对斑点的显色有何影响尚待进一步研究.

2.5 青花瓷斑点中晶粒大小对显色的影响

由所测样品的散射颗粒图, 表明构成青花瓷斑点的晶粒从 $10\sim 1000\text{nm}$ 大小差异很大, 主要的原因是烧成制度尤其是冷却速度及制品所置的窑位的不同. 尽管形成斑点的晶粒大小迥异, 但基本上都是聚集连片, 对斑点的宏观显色影响不大.

3 结论

1. 青花瓷的斑点主要由所用的青花料中含量较高的铁或锰, 经高温过程后, 在釉熔体中偏析出铁或锰等的化合物晶体所形成, 基于画师们绘画时使用画料的浓淡及运笔的轻重, 而在相应的一些部位形成大小、形状不一的斑点。

2. 青花瓷的斑点组成取决于所用的青花钴料的组成, 含高铁低锰的钴料易形成主要由不同价态的铁的氧化物晶体所构成的斑点, 而低铁高锰的钴料则易形成固溶了铁、钴离子的锰的氧化物晶体所构成的斑点。

3. 构成青花瓷斑点的晶粒从大小差异很大, 部分样品中发现了纳米微晶 (10~20nm), 有的还存在超晶格现象, 由于晶粒基本上聚集连片, 对斑点的宏观显色影响不大。

致谢 本工作中, 张志刚老师热情地提供了部分样品, 并提出了一些有益的建议, 阮美玲和黄瑞福老师在电镜的测试工作中, 给予了大力的支持和帮助, 在此表示衷心感谢。

参 考 文 献

- 1 刘新园. 景德镇出土明初官窑瓷器, 鸿禧美术馆, 台湾, 1996. 9-53
- 2 李家治, 张志刚, 邓泽群等. 景德镇出土明初官窑瓷器, 鸿禧美术馆, 台湾, 1996. 55-65
- 3 陈尧成, 张志刚, 郭演仪. 中国古代陶瓷科学技术成就, 李家治、陈显球、张福康等著. 上海: 上海科学技术出版社, 1985. 300-332
- 4 刘翼琼等. 钢铁冶金学. 北京: 冶金工业出版社, 1985. 158-165
- 5 张玉南. 陶瓷艺术釉工艺学. 北京: 中国轻工业出版社, 1994. 79-124

Microstructure of Spot on the Blue Colours of Jingdezhen Blue and White Porcelain

WU Jun LI Jia-Zhi GUO Jing-Kun

(Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences Shanghai 200050 China)

Abstract

The microstructure and compositions of the spots on the blue colours of Jingdezhen Blue and White porcelain were investigated. The spots on the blue colours of Blue and White porcelain are the result of crystallization and enrichment of manganese and iron contained in cobalt blue pigment after high temperature sintering, and the compositions of the spots mainly depend on the contents of manganese and iron in cobalt blue pigment.

Key words spot on the blue colours of Blue and White porcelain, microstructure, cobalt blue pigment